

УДК 544.77

## ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТАБИЛИЗАТОРА ЖЕЛАТОЗЫ

Мурашева К. С.

научный руководитель канд. хим. наук Сайкова С. В.

*Сибирский федеральный университет*

Наночастицы (НЧ) меди представляют значительный интерес и во многих областях способны заменить более дорогие благородные металлы. Давно известны и антибактериальные свойства меди, которые усиливаются при переходе к НЧ и позволяют использовать их в производстве оборудования для медицины, пищевой промышленности и животноводства. Главным преимуществом НЧ меди, в отличие от НЧ серебра, является их небольшая цена и быстрая деградация в условиях окружающей среды, что снижает нагрузку на экосистему.

Наиболее перспективным методом получения наночастиц меди является химическая реакция восстановления, осуществляемая в водных растворах, не являющихся в отличие от большинства органических растворителей токсичными и опасными. Такой подход также не требует сложного технического оформления и экономических затрат, а также позволяет контролировать размер, состав и морфологию получаемых частиц. Однако присутствие даже небольших примесей кислорода в растворе вызывает окисление или даже растворение получаемых частиц, кроме того, коллоидные растворы могут со временем разрушаться, а наночастицы агрегируют и выпадают в осадок. С целью предотвращения седиментации и окисления используют стабилизаторы различной природы.

Повышение концентрации исходных реагентов и соответственно получаемых дисперсий НЧ адаптирует этот метод к многотоннажному производству, позволит получать различные композитные, смазывающие материалы, магнитные, теплопроводящие жидкости и т.д.

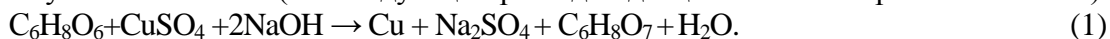
В данной работе синтезированы концентрированные дисперсии, содержащие наночастицы меди, путем восстановления сульфата меди (II) в водной среде аскорбиновой кислотой с применением стабилизатора желатозы. Исследовано влияние различных факторов (концентрации используемых растворов, их соотношения, pH и др.) на процесс восстановления меди с целью определения оптимальных условий их получения.

Аскорбиновая кислота в отличие от наиболее часто используемых для восстановления меди гидразина и борогидрида натрия является не только безопасной для человека, но и жизненно необходимой, желатоза, продукт гидролиза желатина, является материалом биологического происхождения, т.е. предлагаемый процесс соответствует концепции «зеленой химии».

Обзор работ по получению наночастиц меди аскорбиновой кислотой и её солями – аскорбатами, показал, что этот вопрос достаточно мало изучен, влияние многих факторов не исследовано. В литературе встречаются противоречивые сведения о природе получаемых НЧ. Чаще сообщается об образовании  $\text{Cu}_2\text{O}$ , в то же время в некоторых работах сообщают о синтезе в сходных условиях НЧ меди.

Чистая сухая кристаллическая аскорбиновая кислота устойчива по отношению к кислороду воздуха, но в водном растворе вступает в реакции окисления (электродный потенциал при pH = 4 и 35 °C +0,166 В, а в щелочной среде и в присутствии кислорода воздуха +0,08 В, причем состав продуктов её окисления зависит от условий осуществления

процесса. без подщелачивания образуются фурфурол и кислород, а в щелочной среде - 2,3-дикетоL-гулоновая кислота (с последующим распадом до щавелевой и L-треоновой кислот):



Процесс окисления способны ускорить ионы тяжёлых металлов, в наибольшей степени меди и железа. Т.о. протекание процесса восстановления в значительной степени зависит от реакционных условий, вероятно, не учёт этого фактора и является причиной азнотчений в литературе. Для эффективного получения НЧ меди важно определить характер и степень влияния каждого реакционного параметра, определить необходимое соотношение реагентов и выяснить остальные оптимальные условия процесса, чтобы не допустить побочных взаимодействий в системе, приводящих к разрушению образующегося продукта.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты имели квалификацию «хч» и дальнейшей очистке не подвергались. Кроме того, применяли высокомолекулярное соединение: желатин пищевой (ГОСТ 11293-89) Из желатина путём микроволнового гидролиза получали водный раствор желатозы. Для чего 10 г сухого желатина заливали 200 мл дистиллированной воды в колбе на 250 мл и нагревали на водяной бане объёмом 1 л в микроволновой печи при мощности 350 Вт в течение 40 мин. Для предотвращения выкипания использовали воздушный обратный холодильник. Полученный раствор желатозы с концентрацией 50 г/л разбавляли до нужной концентрации дистиллированной водой перед использованием.

К 10 мл водного раствора сульфата меди (II) ( $C=0,01-0,60 \text{ M}$ ) приливали равные объёмы растворов желатозы ( $C=3-50 \text{ г/л}$ ) и аскорбата натрия с различным значением рН (2,8-11,5), который получали прибавлением к 1 М раствору аскорбиновой кислоты определенного количества NaOH (0-0,45 г на 10 мл раствора аскорбиновой кислоты). Полученный раствор нагревали на водяной бане объёмом 0,5-0,6 л в микроволновой печи при мощности 750 Вт в течение 10 мин. При этом происходило изменение окраски от светло-желтой до насыщенной бордово-красной.

Полученные гидрозоли после 10-кратного разбавления дистиллированной водой изучали спектрофотометрически в области длин волн от 300 до 800 нм (Спекол 1300 и SPECORD UV-VIS) в кварцевой кювете с длиной оптического слоя 1 см Перед измерением определили поглощение дистиллированной воды в кюветах и установили, что разность их светопоглощения равна нулю. Полученные данные представлены как усредненное значение по 3 – 6 параллельным опытам (программное обеспечение Origin 8.0 pro).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

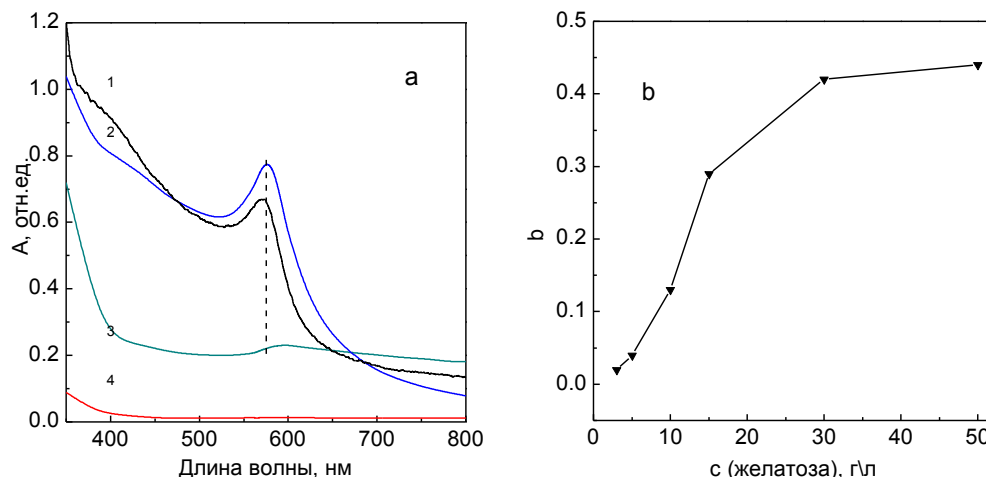
Оптические спектры гидрозолей, содержащих металлические наночастицы, характеризуются наличием, так называемых максимумов поверхностного плазмонного резонанса (ППР), появляющихся при совпадении частоты падающей электромагнитной волны и собственных колебаний электронов в наночастице. Вид, интенсивность и положение ППР определяются размером, формой и степенью окисленности НЧ. Для сферических НЧ меди (размером 2-10 нм) положение ППР соответствует 570 нм. При увеличении толщины оксидной плёнки на поверхности НЧ меди происходит относительный рост поглощения в области длин волн 700-800 нм. По нашему мнению, разность значений интенсивности максимума ППР ( $I_{\text{ППР}}$ ) и оптического поглощения в «красной» области спектра при 750 нм ( $I_{750}$  - середина интервала 700-800 нм.)

$$b = I_{\text{ППР}} - I_{750} \quad (2)$$

будет характеризовать как количество синтезированных НЧ, так и степень их окисленности. Этот параметр выбран для оптимизации процесса получения НЧ меди в данной работе.

### 1. Влияние pH

Количество образующихся НЧ (рис.1а) растет с увеличением pH до 10,3, что согласуется со снижением величины электродного потенциала аскорбиновой кислоты в щелочной среде. Однако при дальнейшем увеличении щелочности среды происходит некоторое снижение степени восстановления меди, что может быть связано со снижением активности ионов меди (II) вследствие образования гидроксида.



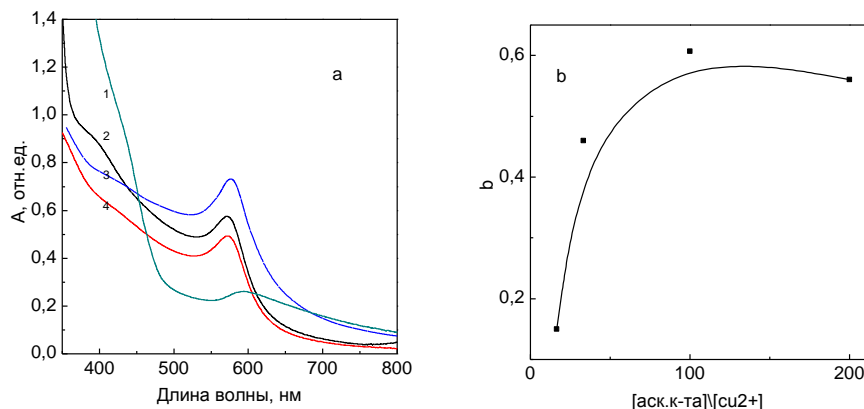
$C(\text{CuSO}_4)=0,01 \text{ M}$  (10 мл),  $C(\text{аск. к-ты})=1 \text{ M}$  (10 мл),  $C(\text{желат.})=30 \text{ г/л}$  (10 мл), 10 мин.

Рисунок 1 – Влияние pH восстановительной среды (а): 1-11,5, 2 10,3, 3-6,1, 4-2,8 на образование НЧ и концентрации желатозы (б) на выход НЧ (параметр b)

### 2. Влияние концентрации стабилизатора

Количество образующихся НЧ (рис.1б) закономерно растет с увеличением концентрации стабилизатора до 30 г/л, а затем выходит «на плато». Эта концентрация стабилизатора и была выбрана в дальнейшем в качестве оптимальной.

### 3. Влияние концентраций растворов аскорбиновой кислоты, ионов меди (II) и их молярного отношения



$C(\text{CuSO}_4)=0,005 - 0,06 \text{ M}$  (10 мл),  $C(\text{аск. к-ты})=0,5 - 1 \text{ M}$  (10 мл),  $C(\text{желат.})=30 \text{ г/л}$  (10 мл), 10 мин.

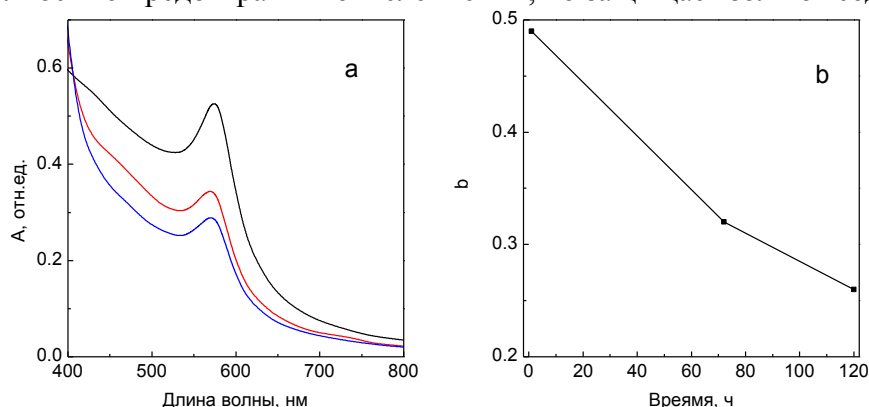
Рисунок 2 – Вид оптических спектров поглощения (а) медьсодержащих гидрозолей при различной начальной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ , моль/л: 1 – 0,06, 2 – 0,005, 3 – 0,01, 4 – 0,03 М и изменение параметра b в зависимости от отношения концентраций аскорбиновой кислоты и  $\text{Cu}^{2+}$  (b)

Сравнение оптических спектров гидрозолей с различной начальной концентрацией меди (рис.2а) показало, что с увеличением концентрации параметр b изменяется не монотонно: наблюдается максимум при 0,01 М и дальнейшее снижение в

интервале 0,03 - 0,06 М. Однако при этом не наблюдается образования осадка или «медного» зеркала на стенках реакционного сосуда. Значит, снижение выхода НЧ может быть связано с недостатком восстановителя, что подтверждают данные рис.2б, из которого следует, что оптимальное соотношение количества молей аскорбиновой кислоты при её исходной концентрации 1 моль/л и ионов меди около 100 несмотря на стехиометрию реакции (1). В случае уменьшения концентрации аскорбиновой кислоты до 0,5 М время синтеза увеличилось в 2 раза. Поэтому в качестве оптимального соотношения концентраций было выбрано 100, при этом исходная концентрация соли меди (II) составила 0,01 М, а концентрация аскорбиновой кислоты 1 М.

#### 4. Стабильность гидрозолей при стоянии на воздухе

Исследована окислительная и седиментационная устойчивость дисперсий НЧ меди, полученных в подобранных оптимальных условиях (концентрации раствора сульфата меди, желатозы и аскорбиновой кислоты соответственно 0,01 М, 30 г/л, 1 М, рН=10,3), при контакте с кислородом воздуха в течение 120 час (рис.3). Наблюдается уменьшение интенсивности максимума ППР, что, вероятно, связано с уменьшением количества НЧ вследствие растворения более мелких при их окислении. Т.о. желатоза не может полностью предотвратить окисление НЧ, но защищает золи от седиментации.



$C(\text{CuSO}_4)=0,01 \text{ М}$  (10 мл),  $C(\text{аск. к-ты})=1 \text{ М}$  (10 мл),  $C(\text{желат.})=30 \text{ г/л}$  (10 мл), 10 мин.

Рисунок 3 - Изменение оптических спектров поглощения медьсодержащих гидрозолей (а) и параметра b (б) при контакте НЧ с воздухом в течение 1 – 0; 2 – 72, 3 – 120 ч

В ходе исследований было установлено, что образование НЧ существенно зависит от рН восстановительной среды, концентраций реагентов и их молярного соотношения. Были подобраны оптимальные условия получения НЧ меди:  $C(\text{CuSO}_4) = 0,01 \text{ М}$  (10 мл),  $C(\text{аск. к-ты})= 1 \text{ М}$  (10 мл),  $C(\text{желат.})=30 \text{ г/л}$  (10 мл), нагревание на водяной бане (0,5 л) в микроволновой печи при мощности 750 Вт в течение 10 мин.